

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294425

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.Cl.

C01G 23/04
B01D 53/86
B01J 21/06
B01J 35/02
C01G 23/047

(21)Application number : 2000-109103

(71)Applicant : TAYCA CORP

(22)Date of filing : 11.04.2000

(72)Inventor : KAWAMOTO MASAHIRO
OSADA KAZUHISA

(54) TITANIUM OXIDE REVEALING PHOTOCATALYTIC ACTIVITY RESPONDING TO VISIBLE RAY AND TOXIC SUBSTANCE REMOVER HAVING THE TITANIUM OXIDE AS EFFECTIVE COMPONENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide titanium oxide which can display photocatalytic activity in the presence of not only ultraviolet ray but also visible ray and further to effectively utilize the titanium oxide to remove toxic substances.

SOLUTION: The obtained titanium oxide is enabled to reveal photocatalytic activity responding to visible ray by adjusting spin number per titanium oxide Ig at a peak of Ti³⁺ obtained by measuring electron spin resonance within a range between 3×10^{17} and 1.5×10^{18} and further a toxic substance remover is constituted by having the titanium oxide as an effective component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-294425

(P2001-294425A)

(43)公開日 平成13年10月23日(2001. 10. 23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	Z 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 21/06	A 4 G 0 4 7
B 0 1 J 21/06		35/02	Z A B J 4 G 0 6 9
35/02	Z A B	C 0 1 G 23/047	
C 0 1 G 23/047		B 0 1 D 53/36	J
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願2000-109103(P2000-109103)

(22)出願日 平成12年4月11日(2000. 4. 11)

(71)出願人 000215800

テイカ株式会社

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

(72)発明者 河本 正比呂

大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ
株式会社内

(72)発明者 長田 和久

大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ
株式会社内

(74)代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 可視光線に応答して光触媒活性を発現する酸化チタンおよびその酸化チタンを有効成分とする有害物質除去剤

(57)【要約】

【課題】 紫外線の存在下のみならず、可視光線下でも光触媒活性を発揮できる酸化チタンを提供するとともに、その酸化チタンを有害物質の除去に有効に役立たせる。

【解決手段】 電子スピン共鳴の測定により求められる Ti^{3+} のピークの酸化チタン1g当たりのスピン数を、 3×10^{17} から 1.5×10^{18} の範囲内に調整することにより、得られる酸化チタンを可視光線に応答して光触媒活性が発現できるようにし、その酸化チタンを有効成分として有害物質除去剤を構成する。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子スピン共鳴の測定で求められる Ti^{3+} のピークの酸化チタン 1 g 当たりのスピン数が 3×10^{17} から 1.5×10^{18} の範囲内にあることを特徴とする可視光線に応答して光触媒活性を発現する酸化チタン。

【請求項2】 請求項1記載の可視光線に応答して光触媒活性を発現する酸化チタンを有効成分とする有害物質除去剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可視光線に응答して光触媒活性を発現する酸化チタンおよびその酸化チタンを有効成分とする有害物質除去剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、酸化チタンなどの半導体が示す光触媒活性を環境浄化に利用する研究が盛んに行われている。例えば、自動車や工場の排気ガスなどから生じる NO_x 、 SO_x 、室内有害ガスであるアルデヒド類、悪臭源であるアンモニア、アミン類、メルカプト類などの分解、油、タール、タバコのヤニなどの生活環境から生ずる有機化合物の分解、工業排水中に含まれる染料、糊剤などの分解、細菌、放射菌などの菌類の殺菌、藻類の防藻などに半導体の示す光触媒活性が利用されている。

【0003】このような用途に使用される酸化チタンは、ほとんどが無処理のアナタース形酸化チタンであり、利用する結晶形のパンドギャップに起因する吸収領域は、390nm以下の波長となる。したがって、この酸化チタンの光触媒活性を発揮させるには、紫外線しか利用できないため、屋内などの紫外線の少ない環境下では、その光触媒活性を充分に発揮させることができず、そのため、用途が限定されるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、紫外線の存在下のみならず、可視光線下でも光触媒活性を発揮できる酸化チタンを提供するとともに、その酸化チタンを有害物質の除去に役立たせることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、電子スピン共鳴の測定により求められる Ti^{3+} のピークの酸化チタン 1 g 当たりのスピン数を、 3×10^{17} から 1.5×10^{18} の範囲内に調整することにより、得られる酸化チタンを可視光線に응答して光触媒活性が発現できるようにしたものである。

【0006】さらに、本発明は、上記可視光線に응答して光触媒活性を発現する酸化チタンを使用して、可視光線下でも有害物質を除去することができる有害物質除去剤を提供したものである。

【0007】すなわち、本発明の可視光線に응答して光

2

触媒活性を発現する酸化チタンは、粉体状であり、一般に光触媒用原料として使用されている酸化チタンと同様の取り扱いが可能である。従って、従来の光触媒用酸化チタン粉体が用いられていた有害物質除去のすべてに適用可能である。たとえば、上記酸化チタンと粘結力を有する物質とを混合し、得られた混合物を膜状にして、それを例えば建造物の内外壁などに担持させ、それに光を照射することによって、その表面で NO_x 、 SO_x 、アルデヒド類、アンモニア、アミン類、メルカプト類、

10 油、タール、タバコのヤニの分解、細菌、放射菌などの菌類の殺菌、藻類の防藻などを行わせたり、上記酸化チタンをパルプなどの繊維に抄き込みフィルターとして、アルデヒド類、アンモニア、アミン類、メルカプト類などの脱臭に使用することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】電子スピン共鳴の測定で求められる Ti^{3+} のピークのスピン数（以下、簡略化して、「 Ti^{3+} のスピン数」という）は、二酸化チタンの還元状態を示す尺度であり、数字の大きい方が高い還元状態にあることを示している。二酸化チタンの伝導帯および価電子帯は、それぞれ Ti の 3d 軌道および O の 2p 軌道で構成され、そのパンドギャップはアナタース形が 3.2 eV、ルチル形が 3.0 eV である。そして、二酸化チタンがパンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を吸収すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯に正孔を生成し、伝導帯に電子を生成する。この二酸化チタンの構造に対し、一部還元されて表面および/または結晶内部に Ti^{3+} が生成した結晶構造、すなわち、酸素が一部欠損した結晶構造を作ることによって、伝導帯

30 のエネルギー順位が低下し、通常よりもパンドギャップの狭い構造を一部形成させることができる。その結果、吸収光波長を長波長側にシフトさせることができ、可視光線に응答できるようにさせることができる。

【0009】本発明において、電子スピン共鳴の測定で求められる Ti^{3+} のピークの酸化チタン 1 g 当たりのスピン数は、 3×10^{17} から 1.5×10^{18} の範囲内にあることが必要である。上記スピン数の範囲内においては、結晶のほとんどがアナタース形の酸化チタンであり、本来有している紫外線に対する応答性は変化していない。したがって、本発明の酸化チタンは、上記紫外線に응答して発現する光触媒活性に加えて、可視光線に응答して発現する光触媒活性が上乘せられたものということができ、従来の光触媒用酸化チタンに比べて高い光触媒活性を発揮することができる。ただし、 Ti^{3+} のスピン数が多くなりすぎても、高い光触媒活性は得られず、酸化チタン 1 g 当たりのスピン数が 1.5×10^{18} より多くなると、 Ti^{3+} は正孔と電子の再結合点ともなるため、光触媒活性はかえって低下する。

【0010】 Ti^{3+} のスピン数の調整方法としては、特に限定されることはないが、生産性の点から硫酸チタニ

50

(3)

3

ルの熱加水分解物を共存する硫酸と一緒に焼成する方法が好ましい。硫酸チタニルの熱加水分解には硫酸チタニル結晶を水に溶解させたものを使用すればよい。硫酸チタニルの加水分解には、各種の加水分解法を採用することができるが、アルカリを使用しないという点から、上記のような熱加水分解が好ましく、熱水中に一定速度で硫酸チタニルを添加すれば、その後のろ過操作を容易にできるので特に有用である。

【0011】加水分解を行った後のスラリーは、ろ過し、乾燥する。吸引、加圧などのろ過条件では、この段階で約15重量%の硫酸が含まれている。含有される硫酸の量はろ過方法によりある程度変動するが、乾燥品の段階で10重量%から20重量%の範囲内であれば目的とする Ti^{3+} のスピンの数を有する酸化チタンを得ることができる。硫酸の含有量が10重量%よりも少ない場合はスピンの数が少なくなり、硫酸の含有量が20重量%よりも多い場合はスピンの数が多くなりすぎるおそれがある。

【0012】乾燥品の焼成方法も、特に限定されることはないが、15重量%の硫酸を含有する場合、約600℃の焼成で目的とする Ti^{3+} のスピンの数を有する酸化チタンを得ることができる。ただし、焼成時に硫酸の分解により SO_x が発生するので、焼成設備には充分配慮する必要がある。なお、乾燥品における硫酸の含有量が10重量%よりも少ない場合でも、① Co などの遷移金属の添加、②有機物の添加、あるいは③窒素雰囲気などの還元性雰囲気の調整、などの手段を併用して焼成すると、目的とする Ti^{3+} のスピンの数に調整可能である。

【0013】上記調整方法によって得られる、特定の Ti^{3+} のスピンの数を有する酸化チタンを利用して有害物質を除去するには、例えば、上記酸化チタンと粘結力を有する無機物質とを混合し、得られた混合物を膜状にして、その膜状物をガラス、建造物の内外壁、道路、フィルター基材などに担持させ、それに光を照射することにより、その表面で NO_x 、 SO_x 、アルデヒド類、アンモニア、アミン類、メルカプト類などの有害な気体あるいは油、タール、タバコのヤニなどの分解、細菌、放射菌などの菌類の殺菌、藻類の防藻などを行うことができる。また、上記酸化チタンをパルプなどの繊維に抄き込んでフィルターとして、アルデヒド類、アンモニア、アミン類、メルカプト類などによる悪臭の脱臭を行うことができる。

【0014】本発明において、上記酸化チタンを有効成分とする有害物質除去剤とは、上記酸化チタンだけで有害物質除去剤を構成してもよいし、また、上記酸化チタンと他のものとを混合した混合物を有害物質除去剤として用いてもよいという意味である。そして、その使用にあたって、上記酸化チタンの光触媒活性を効率よく発揮させるためには、可視光線などを必要とすることから、前記のように他のものと混合して膜状にしたり、あるいは

4

は繊維に抄き込んでフィルターなどにして使用に供される。

【0015】

【実施例】以下に実施例と比較例を示し本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0016】実施例1

TiO_2 換算で50g/l濃度の硫酸チタニル水溶液50mlを、100℃に加熱した水50mlに、攪拌しながら一定速度で30分間で添加した。その間、反応液の温度を実質的に100℃に維持した。上記硫酸チタニル水溶液の添加後、100℃を維持しながら1時間攪拌、加熱、還流した。その後、吸引ろ過し、得られたケーキを110℃で12時間乾燥した。得られた乾燥物は15重量%の硫酸を含んでいた。これを電気炉で600℃で1時間焼成して、酸化チタン粉体Aを得た。

【0017】得られた酸化チタン粉体Aの Ti^{3+} のスピンの数を測定し、かつ光触媒活性を評価し、その結果を結晶形、比表面積などと共に後記の表1に示す。なお、 Ti^{3+} のスピンの数の測定は後記の「電子スピン共鳴による Ti^{3+} のスピンの数の測定方法」に基づいて行い、光触媒活性の評価は後記の「光触媒活性の評価方法(粉体)」に基づいて行った。これは以後の実施例2～4および比較例1～3で得られる酸化チタン粉体B～Gについても同様である。

【0018】実施例2

TiO_2 換算で50g/l濃度の硫酸チタニル水溶液50mlと、酢酸コバルトをコバルト(Co)として1g溶解した酢酸コバルト水溶液50mlを、同時に100℃に加熱した水50mlに、攪拌しながら一定速度で30分間で添加した。その間、反応液の温度を実質的に100℃に維持した。上記硫酸チタニル水溶液および酢酸コバルト水溶液の添加後、100℃を維持しながら1時間攪拌、加熱、還流した。その後、吸引ろ過し、得られたケーキを110℃で12時間乾燥した。得られた乾燥物は15重量%の硫酸と500ppmのコバルトを含んでいた。これを電気炉で600℃で1時間焼成して、酸化チタン粉体Bを得た。

【0019】実施例3

TiO_2 換算で50g/l濃度の硫酸チタニル水溶液50mlを、100℃に加熱した水50mlに、攪拌しながら一定速度で30分間で添加した。その間、反応液の温度を実質的に100℃に維持した。上記硫酸チタニル水溶液の添加後、100℃を維持しながら1時間攪拌、加熱、還流した。その後、吸引ろ過、洗浄し、得られたケーキに水を加えて全量100mlのスラリーにした。それをアンモニア水でpH7.0に調整し、再度、吸引ろ過、洗浄した。得られたケーキに炭素換算で1gのステアリン酸を添加し、混合した後、110℃で12時間乾燥した。これを電気炉で600℃で1時間焼成して、

(4)

5

酸化チタン粉体Cを得た。

【0020】実施例4

実施例3と同様の操作を行い、アンモニア水で中和して得られたケーキを、110℃で12時間乾燥した。得られた乾燥物は1重量%の硫酸を含んでいた。これを電気炉で窒素ガス雰囲気中で600℃で1時間焼成して、酸化チタン粉体Dを得た。

【0021】比較例1

実施例1において焼成時間を16時間にした以外は、実施例1と同様の工程を経て、酸化チタン粉体Eを得た。

【0022】比較例2

実施例1において得られる乾燥物を焼成せず、それを酸化チタン粉体Fとした。

【0023】比較例3

コバルトを添加しなかった以外は、実施例2と同様の工程を経て、酸化チタン粉体Gを得た。

【0024】上記実施例1～4および比較例1～3の酸化チタン粉体について、電子スピン共鳴による Ti^{3+} のスピンの数を測定し、かつ光触媒活性を評価した。その結果を表1に示す。なお、電子スピン共鳴による Ti^{3+} のスピンの数の測定方法および光触媒活性の評価方法は次の通りである。

【0025】〔電子スピン共鳴による Ti^{3+} のスピンの数の測定方法〕

測定装置：JES-TE200型 JEOL社製

測定条件：磁場：330±100mT

周波数：9.3GHz

パワー：2mW（室温）

Ti^{3+} のスピンの数算出方法： $CuSO_4$ との比較

【0026】〔光触媒活性の評価方法（粉体）〕

① 試料0.189gを7.1cm²の試料台にのせ、反応容器に入れる。

6

*② 反応容器内の圧力を267Paまで減圧する。ついで、反応容器内の圧力が 8.0×10^4 Paになるまでアセトアルデヒドガスを注入する。さらに常圧まで空気を注入する。

※ アセトアルデヒドガス：太陽東洋酸素（株）製 506ppm N₂希釈

③ 容器内のアセトアルデヒドの濃度が吸着平衡に達したことを確認する。アセトアルデヒドの濃度測定はガスクロマトグラフで行う。

④ キセノンランプによる光照射を行う。照射方法は400nm以下の波長をフィルターでカットする方法とカットしない方法の2方法で行う。

※ キセノンランプ：Wacom製 HX-500（300W）

※ UVカットフィルター：東芝（株）製 干渉フィルター Y43

⑤ 15分ごとに容器内の気体を0.5mlサンプリングし、アセトアルデヒドの濃度を測定する。

⑥ 見かけの反応速度定数 k （h⁻¹）、すなわち、アセトアルデヒドガスの減少速度定数を求める。

【0027】アセトアルデヒドガスの減少速度定数の表示にあたっては、可視光線のみ照射した場合（すなわち、キセノンランプによる光照射を行った際に400nm以下の波長をカットした場合）をIとし、全光線を照射した場合（すなわち、400nm以下の波長をカットしなかった場合）をIIとする。つまり、次の通りとする。

I：可視光線のみ照射

II：全光線照射

【0028】

【表1】

*

	Ti^{3+} のスピンの数	アセトアルデヒドガスの減少速度定数		結晶形	比表面積 (m ² /g)
		I	II		
実施例1	7×10^{17}	0.6	2.8	アナターズ	65
実施例2	9×10^{17}	0.4	2.6	アナターズ	70
実施例3	8×10^{17}	0.5	2.7	アナターズ	60
実施例4	6×10^{17}	0.5	2.7	アナターズ	70
比較例1	3×10^{18}	0.1>	1.8	アナターズ	55
比較例2	8×10^{18}	0.1>	0.6	アナターズ	105
比較例3	1×10^{17}	0.1>	1.6	アナターズ	70

アセトアルデヒドガスの減少速度定数 I：可視光線のみ照射

II：全光線照射

【0029】アセトアルデヒドガスの減少速度定数は、酸化チタンによるアセトアルデヒドの分解速度を示すも

(5)

7

のであって、数値の高い方が光触媒活性が高いことを示すが、表1に示すように、実施例1～4は、比較例1～3に比べて、可視光線のみを照射した条件Iにおいて、明らかに高いアセトアルデヒドガスの減少速度定数を示している。また、全光線照射の条件IIにおいても、実施例1～4は、比較例1～3より、高いアセトアルデヒドガスの減少速度定数を示している。従って、これらの結果から、実施例1～4の酸化チタン粉体A～Dは、紫外線に应答して発現する光触媒活性に加えて、可視光線に应答して発現する光触媒活性が上乘せされていることが確認できる。

8

*【0030】つぎに、本発明の酸化チタンと従来の酸化チタンを用い、それぞれ塗料化し、その光触媒活性をアセトアルデヒドガスの減少速度定数を調べることによって評価した場合を実施例5と比較例4で示す。

【0031】実施例5

実施例1で得られた酸化チタン粉体Aを用い、以下に示すように塗料化および塗膜形成を行い、後記の〔光触媒活性の評価方法（塗板）〕に基づきアセトアルデヒドガスの減少速度を測定し、その光触媒活性を評価した。その結果を表2に示す。

*

（配合）

酸化チタン粉体 : 5.0 g
 KP-854※ : 20.8 g
 メタノール : 74.2 g

※商品名、信越化学工業（株）製のシリコン樹脂、乾燥固形分7%

（分散）

容器 : 内容積400mlのマヨネーズ瓶
 メディア : 直径1.5mmのガラスビーズ、300g
 分散機 : ペイントコンディショナー
 分散時間 : 30分

（塗布および焼き付け）

被塗物 : サイズが52mm×76mmのガラス板
 塗装機 : 自動バーコーター
 塗布量 : 40mg/100cm²
 焼き付け : 120℃、60分

【0032】比較例4

比較例1で得られた酸化チタン粉体Eを用い、実施例5と同様に塗料化および塗膜形成を行い、アセトアルデヒドガスの減少速度を測定し、その光触媒活性を評価した。その結果を表2に示す。

【0033】〔光触媒能の評価方法（塗板）〕

- ① 酸化チタンを含有する塗膜が形成されたガラス板を、反応容器に入れる。
- ② 反応容器内の圧力を267Paまで減圧する。ついで、反応容器内の圧力が 8.0×10^4 Paになるまでアセトアルデヒドガスを注入する。さらに常圧になるまで空気を注入する。

※③ 容器内のアセトアルデヒドの濃度が吸着平衡に達したことを確認する。アセトアルデヒドの濃度測定はガスクロマトグラフで行う。

④ キセノンランプによる光照射を行う。照射方法は400nm以下をフィルターでカットする方法とカットしない方法の2方法で行う。

⑤ 15分ごとに容器内の気体を0.5mlサンプリングし、アセトアルデヒドの濃度を測定する。

⑥ 見かけの反応速度定数 k (h⁻¹)、すなわち、アセトアルデヒドガスの減少速度定数を求める。

【0034】

※【表2】

	アセトアルデヒドガスの減少速度定数	
	I	II
実施例5	0.2	0.8
比較例4	0.1>	0.5

アセトアルデヒドガスの減少速度定数 I : 可視光線のみ照射

II : 全光線照射

【0035】表2に示すように、実施例5は、比較例4に比べて、可視光線のみを照射した条件Iにおいて、高

(6)

9

いアセトアルデヒドガスの減少速度定数を示した。また、全光線照射の条件 I I においても、実施例 5 は、比較例 4 に比べて、高いアセトアルデヒドガスの減少速度定数を示した。

【0036】このように、酸化チタンを塗料化し、ガラス板上に塗膜を形成した場合でも、本発明の酸化チタンは、可視光線のみを照射した場合、全光線を照射した場合のいずれにおいても、従来の酸化チタンに比べて、アセトアルデヒドガスの減少速度定数が高く、紫外線にตอบสนองして発現する光触媒活性に加えて、可視光線にตอบสนองして発現する光触媒活性が上乘せされていることが確認された。従って、本発明の酸化チタンを固定化した表面に光を照射することによって、接触する有害物質を除去できることが十分に期待できる。

10

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の酸化チタンは、酸化チタンが本来有している紫外線にตอบสนองして発現する光触媒活性に加えて、可視光線にตอบสนองして発現する光触媒活性も発揮できるので、紫外線の有無にかかわらず、従来の光触媒用酸化チタンに比べて高い光触媒活性を発揮することができる。また、本発明の酸化チタンは、これまで公知の有害物質の除去方法のいずれにも適応可能であり、有害物質の除去に際して、従来のように紫外線の存在下のみにとどまらず、可視光線下でも光触媒活性を発揮できるので、紫外線の有無にかかわらず、広い条件下で有害物質の除去を行うことができるものと期待される。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4D048 AA19 AA22 AB03 BA07X
BA13X BA41X BB01 BB03
EA01
4G047 CA02 CB05 CC03 CD07
4G069 AA02 AA04 AA08 BA04A
BA04B BA48A CA10 CA12
CA13 CA17 EA01Y EA07
EC27 FA03 FB23

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.